

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/23915 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G02B 5/08**,
5/28, 1/10, H01K 1/32, B32B 17/06, 27/06, B29D 11/00,
B29C 51/14, 55/02

(74) Anwalt: **ULLRICH & NAUMANN**; Luisenstrasse 14,
D-69115 Heidelberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/00913

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. März 2000 (24.03.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 46 793.5 29. September 1999 (29.09.1999) DE

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasis-
ches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US)**: **MITSUBISHI INTERNATIONAL GMBH**
[DE/DE]; Kennedydamm 19, D-40476 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US)**: **ARNOLD, Jörg**
[DE/DE]; Friedrich-Ebert-Anlage 46, D-69117 Heidelberg
(DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title**: PROCESS FOR PRODUCTION OF A DIELECTRIC MULTI-LAYERED REFLECTING COATING

(54) **Bezeichnung**: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER DIELEKTRISCHEN MEHRSCHICHTVERSPIEGELUNG

(57) **Abstract**: A process for the production of a dielectric multi-layered reflecting coating with a view to increasing the reflection coefficient is characterised by the following steps: initially, at least two dielectric layers of a given primary thickness are formed; the layers are then arranged on top of each other to form a stack. Finally, the thickness of said stack is reduced by deformation, whereby the thickness ratios or the thickness ratios between each layer are retained.

(57) **Zusammenfassung**: Ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Mehrschichtverspiegelung ist im Hinblick auf eine Erhöhung des Reflexionskoeffizienten durch die folgenden Schritte gekennzeichnet. Zunächst erfolgt ein Bereitstellen von zumindest zwei dielektrischen Schichten vorgegebener anfänglicher Dicken. Dann werden die Schichten zur Bildung eines Schichtpakets übereinander angeordnet. Schliesslich werden die Dicke des Schichtpakets und damit die Dicken der einzelnen Schichten durch ein Verformen des Schichtpakets unter Beibehaltung des Dickenverhältnisses oder der Dickenverhältnisse der Schichten zueinander reduziert.

WO 01/23915 A1



„Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Mehrschichtverspiegelung“

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Mehrschichtverspiegelung.

Dielektrische Mehrschichtverspiegelungen, d. h. Verspiegelungen aus mehreren dielektrischen Schichten, werden bereits seit langem zur spektral selektiven Reflexionsförderung oder Transmissionsförderung bei optischen Fenstern und sonstigen optischen Bauteilen und Geräten verwendet. Des weiteren ist es bekannt, die Kolben von Lampen zu verspiegeln. Das Ziel derartiger Verspiegelungen besteht immer darin, bestimmte Strahlungsanteile zu reflektieren, während bestimmte andere Strahlungsanteile mit bestimmten anderen Wellenlängen transmittiert werden.

Derartige Mehrschichtverspiegelungen werden in herkömmlicher Weise durch das Aufbringen von einzelnen dielektrischen Schichten hergestellt, die sich meist aus zwei unterschiedlichen dielektrischen Materialien zusammensetzen und möglichst unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen. Das Aufbringen der Schichten erfolgt meist durch Aufdampfen oder durch Abscheiden aus einer Lösung. Die Verspiegelung wird dann dadurch erzeugt, daß eine aus beispielsweise zwei unterschiedlichen Materialien hergestellte Doppelschicht mehrfach geschichtet wird, so daß eine periodische Abfolge der unterschiedlichen Schichten entsteht.

Die unterschiedlichen Schichten müssen eine in engsten Toleranzen genau einzuhaltende optische Schichtdicke aufweisen, um die angeforderte Spiegelgüte und spektrale Reflexions- und Transmissionscharakteristik zu erreichen. Unter optischer Schichtdicke versteht man üblicherweise die geometrische Schichtdicke, die mit dem Brechungsindex des dielektrischen Materials der Schicht multipliziert ist. Die optische Schichtdicke kann von Doppelschicht zu Doppelschicht in vorgegebener Weise variieren.

Der herkömmliche Herstellungsprozeß von solchen dielektrischen Mehrschichtverspiegelungen ist kompliziert, wobei beispielsweise aufwendige und teure Hochvakuum-Bedampfungsanlagen eingesetzt werden. Dabei müssen die Schichten einzeln

nacheinander aufgebracht werden. Der Verspiegelungsprozeß kann des weiteren nur im Rahmen einer Chargenproduktion durchgeführt werden. Eine Massenproduktion im Rahmen einer Fließbandproduktion ist bei der geschlossenen Hochvakuum-Aufdampftechnik nicht möglich. Weiterhin ist die durch das einzeln nacheinander erfolgende Aufbringen erreichbare Spiegelgüte begrenzt. In herkömmlicher Weise können großtechnisch lediglich maximal bis zu 70 dielektrische Schichten bzw. 35 dielektrische Doppelschichten auf gekrümmte Oberflächen aufgebracht werden. Damit läßt sich für eine breitbandige Verspiegelung ein Reflexionskoeffizient von 0,7 erreichen. Eine rundum verlaufende dielektrische Mehrschichtverspiegelung von z. B. zylindrischen Gegenständen ist in herkömmlicher Weise technologisch nicht möglich. Dabei können nur plane oder wenig gekrümmte Flächen wie z. B. Linsenoberflächen mit dielektrischen Mehrschichtverspiegelungen bedampft werden.

Zusammenfassend ist mit bekannten Mehrschichtverspiegelungen ein Reflexionskoeffizient von maximal 0,7 erreichbar.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Mehrschichtverspiegelung anzugeben, mit dem eine Mehrschichtverspiegelung mit erhöhtem Reflexionskoeffizienten auf einfache Weise realisierbar ist.

Erfindungsgemäß ist die voranstehende Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Mehrschichtverspiegelung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Danach werden zunächst zumindest zwei dielektrische Schichten mit jeweils einer vorgegebenen anfänglichen Dicke bereitgestellt. Anschließend werden die Schichten zur Bildung eines Schichtpakets übereinander angeordnet. Schließlich werden die Dicke des Schichtpakets und damit die Dicken der einzelnen Schichten durch ein Verformen des Schichtpakets unter Beibehaltung des Dickenverhältnisses oder der Dickenverhältnisse der Schichten zueinander reduziert.

In erfindungsgemäßer Weise ist erkannt worden, daß es neben den bekannten Herstellungsverfahren einer dielektrischen Mehrschichtverspiegelung – Aufdampfen einzelner Schichten oder Abscheiden von Schichten aus einer Lösung – noch eine weitere Herstellungsmöglichkeit dielektrischer Mehrschichtverspiegelungen gibt. Hierbei

werden letztendlich die gewünschte Anzahl an Schichten zunächst zu einem Schichtpaket übereinander angeordnet. Dabei ist wesentlich, daß die Dicken der Schichten derart ausgewählt werden, daß die Dickenverhältnisse der Schichten relativ zueinander korrekt sind. Die einzelnen Schichten können dabei erheblich dicker sein als im Endzustand der Verspiegelung. Dies vereinfacht die Handhabung der einzelnen Schichten erheblich. Im weiteren Verfahren werden die Dicke des Schichtpakets bzw. die Dicken der einzelnen Schichten durch einen Verformungsschritt gegebenenfalls erheblich reduziert. Hierbei bleiben jedoch die Dickenverhältnisse der Schichten zueinander erhalten. Mit anderen Worten wird das Schichtpaket „makroskopisch“ vorgegeben, um dann nach Abschluß des Herstellungsverfahrens „mikroskopisch“ vorzuliegen.

Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren existiert keine technische Limitierung der maximalen Anzahl an Schichten im Bereich von 70 Einzelschichten bzw. 35 Doppelschichten. Folglich ist in einem vorgegebenen Wellenlängenintervall, dessen Wellenlängen beispielsweise reflektiert werden sollen, eine erheblich größere Anzahl an Wellenlängen reflektierbar, denen jeweils Einzelschichten bzw. Doppelschichten zur Reflexion zugeordnet sind. Hierbei ist die Verwendung von beispielsweise 400 Doppelschichten durchaus realistisch. Dabei ergibt sich ein erheblich höherer Reflexionskoeffizient als der bisher erreichbare Reflexionskoeffizient von 0,7.

Folglich ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Mehrschichtverspiegelung ein Verfahren angegeben, mit dem eine Mehrschichtverspiegelung mit erhöhtem Reflexionskoeffizienten auf einfache Weise realisierbar ist.

Im Rahmen des Bereitstellens der dielektrischen Schichten werden die anfänglichen Dicken der Schichten vorgegeben. Dabei könnten die anfänglichen Dicken der zumindest zwei Schichten unterschiedlich sein. Bei der Bereitstellung von mehr als zwei Schichten könnten sämtliche Schichten unterschiedlich dick sein oder auch Gruppen von Schichten dieselbe Dicke aufweisen. Hierbei ist jede Kombination denkbar, wobei die Dicken auf die Wellenlängen der zu reflektierenden Strahlung abzustimmen sind.

Zumindest eine Schicht könnte in besonders einfacher Weise aus Glas oder Kunststoff ausgebildet sein. Dabei sind Kombinationen aus Glas und Kunststoff oder auch einheitliche Schichtpakete aus Glas oder aus Kunststoff denkbar.

Zur wirksamen Reflexion der gewünschten Strahlung könnten zumindest zwei Schichten unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen. Es könnten jedoch auch sämtliche Schichten unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen.

Des weiteren könnte aus zwei Schichten eine Doppelschicht hergestellt werden. In einer weiteren Ausgestaltung könnten zumindest zwei Doppelschichten gestapelt werden, wobei die optische Schichtdicke von Doppelschicht zu Doppelschicht variieren könnte.

Das Anordnen der Schichten übereinander könnte im konkreten ein Stapeln der Schichten sein. Alternativ hierzu könnte das Anordnen auch ein Aufwickeln der Schichten umfassen, wobei beispielsweise zunächst zwei Schichten übereinander gestapelt werden und dann gemeinsam aufgerollt werden. Hierdurch könnte eine regelmäßige Abfolge von der einen und der anderen Schicht erreicht werden.

Im Hinblick auf eine hohe mechanische Stabilität der Verspiegelung könnte das Schichtpaket vor dem Verformen zwischen zwei Trägerschichten angeordnet werden. Die Schichtdicke der Trägerschichten bestimmt die spätere Dicke des verformten Gesamtmaterials aus Schichtpaket und Trägerschichten und es entsteht ein „Sandwich“-Material. Die Verwendung dicker Trägerschichten, die am Ende des Herstellungsverfahrens mit verformt werden, sichert die notwendige Toleranz der Einzelschichtdicken nach dem Verformungsprozeß, da die erreichbare Schichtdickentoleranz des Verformungsprozesses auf die Gesamtmaterialdicke nach dem Verformungsprozeß zu beziehen ist.

Im Hinblick auf eine einfache Handhabung der Trägerschichten könnte mindestens eine Trägerschicht aus mehreren Einzelschichten gebildet sein. Derartige Einzelschichten könnten nach und nach jeweils im Anschluß an einen Teilverformungsvorgang an eine vorherige Einzelschicht angeordnet, vorzugsweise angeschmolzen, werden.

Die Trägerschichten oder Einzelschichten könnten in einfacher Weise aus Glas ausgebildet sein. Somit könnte eine Trägerschicht auch in Form eines Trägerglasblocks vorliegen.

Zur sicheren optischen Verbindung der Schichten könnten die Schichten nach dem Anordnen der Schichten übereinander durch ein Verschmelzen verbunden werden. Zur Vermeidung einer Luftblasenbildung zwischen den einzelnen Schichten könnte das Verschmelzen unter Vakuum erfolgen. Die Verbindungstemperatur darf jedoch nur kurz erreicht und gehalten werden, um eine Diffusion oder einen Konvektionstransport der verschiedenen Schichtbestandteile in die angrenzenden unterschiedlichen Schichten und damit ein Ausschmieren des Brechungsindexunterschieds der unterschiedlichen Schichten zu vermeiden.

Hinsichtlich der Verformung des Schichtpakets und gegebenenfalls der Trägerschichten sind unterschiedliche Verfahren denkbar. Zum einen könnte das Verformen durch einen Preßvorgang erfolgen. Alternativ hierzu könnte das Verformen durch einen Walzvorgang erfolgen, wobei hier ebenfalls eine Art Pressen angewandt wird. In einer weiteren Alternative könnte das Verformen durch einen Ausziehvorgang des Schichtpakets erfolgen. Mit allen Verfahren können die Schichtdicken auf die notwendigen sehr geringen Schichtdicken unter Beibehaltung der Schichtdickenverhältnisse reduziert werden.

Eine vereinfachte Verformung könnte unter Wärmeeinwirkung erfolgen. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß die verwendeten Temperaturen nicht zu weit über der Temperatur der mechanischen Fließgrenze der Schichtmaterialien liegen, damit kein ungewollter Materialtransport durch beispielsweise Diffusion oder Konvektion zu einer Durchdringung bzw. Durchmischung der verschiedenen Schichtmaterialien führt und dadurch die einzuhaltenden geometrischen Grenzen aufgelöst oder ungewollt deformiert werden.

Zur weitestgehenden Vermeidung irgendwelcher Diffusions- oder Konvektionsvorgänge könnte das Verformen ohne Zufuhr zusätzlicher Wärme erfolgen.

Im Hinblick auf eine wirtschaftlich interessante Anwendung könnten aus dem verformten Schichtpaket Röhren oder gekrümmte Scheiben hergestellt werden. Röhren könnten beispielsweise als Ausgangsmaterial für Lampenkolben dienen. Gekrümmte Scheiben könnten beim Automobilbau verwendet werden.

Beim Vorhandensein von Trägerschichten ist es günstig, wenn das Schichtpaket bzw. die eigentliche dielektrische Vielschicht sehr nahe unter einer der Oberflächen des Gesamtmaterials liegt, und zwar in der Nähe einer Innenoberfläche der Röhren oder gekrümmten Scheiben. Hierdurch läßt sich ein hohes Maß an Reflexion von beispielsweise innen erzeugter Infrarotstrahlung erreichen, wobei die Restabsorption der Infrarotstrahlung im Gesamtmaterial aus Trägerschichten und Schichtpaket minimiert ist.

Die Mehrschichtverspiegelung kann zum einen im Rahmen eines Mehrschichtspiegels realisiert sein. Dabei ist das Schichtpaket quasi selbsttragend ohne weitere Trägerschichten.

Alternativ hierzu könnte die Mehrschichtverspiegelung im Rahmen eines Mehrschichtspiegelbelags auf einem Grundkörper realisiert sein. Hierbei ist das Schichtpaket auf einem im wesentlichen tragenden Grundkörper oder einer einzelnen Trägerschicht angeordnet.

Als dritte Alternative ist bereits weiter oben die Möglichkeit der Anordnung des Schichtpakets zwischen zwei Trägerschichten beschrieben. Hierbei ist eine Trägerstruktur auf beiden Seiten des Schichtpakets vorgesehen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Verspiegelungen hergestellt werden, die einer weiteren gleichmäßigen Verformung – beispielsweise die Herstellung von zylindrischen Röhren oder gekrümmten Fensterscheiben – unterzogen werden können, ohne daß die Spiegeleigenschaften bzw. die dielektrischen Schichtverhältnisse gestört werden. Somit können beispielsweise dielektrische Mehrschichtspiegelmäntel für beispielsweise zylindrische Lampenkörper oder –kolben hergestellt werden. Dies ermöglicht wiederum die Verspiegelung von beispielsweise Lampen als Herstellungsschritt von der Lampenherstellung selbst abzukoppeln. Des weiteren lassen

sich beispielsweise Flachglasscheiben, Autoglasscheiben, Autoscheinwerferscheiben oder Lampenkolben herstellen, die bereits die geforderten Verspiegelungseigenschaften materialinherent mitbringen, so daß der Verspiegelungsprozeß solcher Objekte als gesonderter Produktionsschritt entfällt. Die Verspiegelungseigenschaften werden durch die Anordnung der Schichten mit quasi beliebiger Dicke und quasi beliebigen periodischen Abfolgen festgelegt.

Im Hinblick auf die glastechnologische Anwendung eines dielektrischen Vielschichtglasmaterials wurden ausgiebige Untersuchungen durchgeführt. Der Herstellungsprozeß eines dielektrischen Vielschichtglasmaterials teilt sich günstigerweise in drei Herstellungsabschnitte auf. Im ersten Herstellungsabschnitt wird ein Vielschichtglaspaket hergestellt. Im zweiten Herstellungsabschnitt wird dieses Paket zu einem Flachglas ausgewalzt und im dritten Herstellungsabschnitt werden aus dem Flachglasmaterial Röhren für die Lampenherstellung bzw. Herstellung von Lampenkolben konfektioniert.

In der modernen Lampentechnologie ist es günstig, wenn der Lampenkolben einen Großteil der durch ein Filament bzw. einen Glühdraht emittierten Wärmestrahlung wieder zum Filament bzw. zum Glühdraht reflektiert. Dies ermöglicht ein Rückheizen des Filaments bzw. Glühdrahts, wodurch zum Erreichen derselben Filament- bzw. Glühdrahttemperatur das Zuführen von weniger elektrischer Energie zum Filament bzw. Glühdraht als bei herkömmlichen Lampen ohne reflektierenden Kolben ermöglicht ist. Je mehr Wärmestrahlung von der Innenseite des Lampenkolbens reflektiert werden kann, desto günstiger ist die Konversionseffizienz zwischen zugeführter elektrischer Leistung und abgestrahltem und transmittiertem sichtbarem Licht des Filaments bzw. Glühdrahts. Folglich ist bei modernen Lampen ein hoher Reflexionskoeffizient für Wärmestrahlung, d. h. für Strahlung in einem gewissen Wellenlängenintervall, gewünscht. Mit der in erfindungsgemäßer Weise hergestellten Mehrschichtverspiegelung ist ein sehr hoher Reflexionskoeffizient im gewünschten Wellenlängenintervall erreichbar.

Hierzu werden die Vielschichtglaspakete entsprechend der geforderten optischen Reflexions- bzw. Transmissionscharakteristik zusammengestellt. Der spektrale Transmissionsbereich soll beispielsweise zwischen den Wellenlängen λ_0 und λ_1 lie-

gen. Der spektrale Reflexionsbereich soll beispielsweise zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 liegen. Für eine breitbandige Reflexion mit hohem Reflexionskoeffizient zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 werden die Einzelschichtdicken d_i zwischen den Schichtdickengrenzen $d_1 = k \lambda_1 / (4n_{11})$ und $d_2 = k \lambda_2 / (4n_{21})$ mit den respektiven Brechungsindizes n_i der beiden verschiedenen verwendeten Glassorten kontinuierlich oder stufenweise vergrößert, wobei hier die $\lambda/4$ -Bedingung des optischen Wegs gilt. k ist der Dilatationsfaktor der Glaspaketdicke im gesamten Auswalzprozeß.

Für die Schichtdickengrenze d_2 und damit für die Reflexionsbandbreite besteht allerdings die Randbedingung daß $d_2 < k 3 \lambda_0 / (4n_{01})$, da sonst das maximal zu transmittierende Licht der Grenzwellenlänge λ_0 ebenfalls maximal reflektiert wird. Für einen Brechungsindex von im Mittel $n_0 = 1,59$ bei der kurzwelligen Transmissionsgrenze $\lambda_0 = 0,4 \mu\text{m}$ liegt die langwellige Reflexionsgrenze bei einem dort angenommenen mittleren Brechungsindex von $n_2 = 1,53$ bei $\lambda_2 = 3 \lambda_0 n_2 / n_0 = 1,15 \mu\text{m}$.

Dies betrifft allerdings nur Strahlungsanteile mit senkrechter Inzidenz auf die Verspiegelungsschicht. Für Strahlungsanteile, die mit einem anderen Inzidenzwinkel auf die Verspiegelungsschicht einfallen, verschiebt sich die kurzwellige Reflexionsgrenze zu kürzeren Wellenlängen und die langwellige Reflexionsgrenze zu längeren Wellenlängen hin. Aus diesem Grund können bei einem geforderten Transmissionsbereich von 400 nm bis 700 nm insgesamt Reflexionsbereiche von ca. 700 nm bis ca. 2 μm mit hoher Reflektivität erreicht werden.

Bei dem hier vorgeschlagenen Herstellungsverfahren kann eine sehr große Anzahl dielektrischer Schichten verwendet werden, die wesentlich mehr als 50 und typisch mehrere Hundert dielektrische Schichten betragen kann. Dadurch ist ein geringer Brechungsindexunterschied nieder brechender Glassorten anwendbar, denn die große mögliche Anzahl N dielektrischer Doppelschichten kompensiert die geringen Brechungsindexunterschiede, so daß ein hoher Reflexionskoeffizient $R_{2N+1} = (1 - n_1/n_2)^{2N} / (1 + n_1/n_2)^{2N})^2$ erwartet werden kann. Für beispielsweise 400 Doppelschichten in 10 Stufenpaketen mit den beiden mittleren Brechungsindizes im spektralen Reflexionsbereich von 1,5 für Kronglas und 1,6 für Schwerkronglas gegen Luft mit dem Brechungsindex 1 läßt sich ein maximaler Reflexionskoeffizient von 0,98 abschätzen.

Für die Verschmelzung des Vielschichtglaspakets wird ein Vakuumschmelzverfahren angewandt, um eine Luftblasenbildung zwischen den Glasschichten auszuschließen. Die Verbindungstemperatur darf nur kurz erreicht und gehalten werden, um eine Diffusion oder einen Konvektionstransport der verschiedenen Glasbestandteile in die angrenzenden unterschiedlichen Glasschichten und damit ein Ausschmieren des Brechungsindexunterschieds der unterschiedlichen Glasschichten zu unterdrücken.

Das eigentliche die Reflexionscharakteristik bestimmende Vielschichtglaspaket wird zwischen zwei Trägerglasblöcken zusammengestellt, deren Schichtdicken die spätere Dicke des ausgewalzten Flachglasmaterials bzw. Lampenrohrmaterials bestimmen. Es entsteht ein „Sandwich“-Material. Die Verwendung dicker Schichten, die später ausgewalzt werden, sichert die notwendige Toleranz der optischen Einzelschichtdicken nach dem Auswalzprozeß, da die erreichbare Schichtdickentoleranz des Auswalzprozesses auf die Gesamtflachglasdicke nach dem Auswalzprozeß zu beziehen ist.

Die Toleranz Δd_i einer optischen $\lambda/4$ -Schicht ist $\Delta d_i = \Delta d \cdot k$. Die erreichbare Toleranz Δd in der Flachglasproduktion beträgt absolut bereits 3/100 mm für z. B. Mikroskopierdeckgläschen. Für einen Sandwichblock mit 400 dielektrischen Doppelschichten von im Mittel zweifacher Mikroskopierdeckglasdicke – also 3/10 mm Doppelschichtdicke vor dem Auswalzen – und einer geforderten Doppelschichtdicke von im Mittel zweifacher $\lambda/4$ -Schichtdicke $2d_i = 0,33 \mu\text{m}$ – bei 1 μm Wellenlänge und korrespondierendem mittlerem Glasbrechungsindex von 1,5 – nach dem Auswalzen und einer geforderten Flachglasdicke von 1 mm nach dem Auswalzen beträgt die einhaltbare Toleranz ca. 30 nm je optische Schicht.

Das Vielschichtpaket wird zwischen einer Trägerglasdecke und einem Trägerglasboden angeordnet. Trägerglasdecke und Trägerglasboden haben zum einen die Aufgabe, die spätere Flachglasdicke zu bestimmen, und zum anderen die Aufgabe, oberflächliche Schichtverzerrungen beim Auswalzprozeß abzufangen, so daß der dazwischenliegende dielektrische Vielschichtbereich durch die Randverzerrungen des Auswalzprozesses ungestört bleibt. Der gesamte Sandwichblock hat die Schichtdicke $D = d/k$, wobei k der Dilatationsfaktor und d die gewünschte Flachglasdicke nach dem Auswalzprozeß ist.

Als Beispiel sind die Dimensionen eines Sandwichblocks mit 400 dielektrischen Doppelschichten, welcher zu einem 1 mm starken Flachglas ausgewalzt werden soll, vor und nach dem Auswalzen aufgeführt.

Sandwichblockdimensionen	Vor dem Auswalzen	Nach dem Auswalzen
Einzelschichtdicke	$0,15 \times 10^{-3} \text{ m}$	$0,167 \times 10^{-6} \text{ m}$
Dicke von 400 Doppelschichten	0,12 m	$0,1336 \times 10^{-3} \text{ m}$
Trägerschichtdicke	0,78 m	$0,8664 \times 10^{-3} \text{ m}$
Sandwichdicke	0,9 m	$1 \times 10^{-3} \text{ m}$
absolute Toleranz je Schichtdicke	$0,03 \times 10^{-3} \text{ m}$	$33,3 \times 10^{-9} \text{ m}$
Dilatationsfaktor	1/900	1/900

Um die große, hier als Beispiel angegebene anfängliche Schichtdicke des Sandwichblocks von 90 cm im Walzprozeß noch handhaben zu können, können die Trägerglasblöcke durch mehrere Glasplatten gleicher Gesamtdicke ersetzt werden, die dann nach und nach im Anschluß an einen jeweiligen Teilwalzprozeß mit dem Sandwich verschmolzen werden.

Die weitere Bearbeitung des Spiegelglasmaterials für die Lampenproduktion kann mit der bestehenden Flachglasproduktionstechnologie durchgeführt werden. Das entstandene Walzglas kann am Ende des Produktionsprozesses in Glasrohre für eine Lampenproduktion gerollt und konfektioniert werden. Dabei kann die eigentliche dielektrische Vielschicht, die beispielsweise sehr nahe unter einer der Oberflächen des Flachglases liegt, zur Innenoberfläche der Glasrohre hin liegen. Dadurch wird die Restabsorption der Infrarotstrahlung des späteren Lampenkolbens erheblich herabgesetzt.

Bei den bisherigen auf der Außenoberfläche von Lampenkolben aufgedampften Verspiegelungsschichten wird zuerst das Trägermaterial von innen her durchstrahlt, bevor die Infrarotstrahlung die Verspiegelungsschicht erreicht und reflektiert wird. Die

Restabsorption im Trägermaterial führt hier zu einem größeren Verlustleistungsanteil bei der Energiebilanz von spektral verspiegelten Glühlampen.

Die weitere Bearbeitung der Spiegelglasröhren zur Lampenherstellung ist unkritisch. Speziell das im Produktionsprozeß der Lampen vorgesehene Ab- bzw. Zuschmelzen der Lampenkolben führt allerhöchstens zu einer Stauchung und Dilatation der unterschiedlichen Glasschichten, wodurch sich die kurzwellige Reflexionsgrenze ebenfalls wieder zu kürzeren Wellenlängen hin verschiebt und somit keine erhöhte transmittierte Verluststrahlung auftritt.

Der möglicherweise erhöhte Herstellungsaufwand für das Vielschichtlampenmaterial gegenüber dem von herkömmlichem Lampenmaterial mit einer separaten Aufdampfung von Spiegelschichten wird sich wegen der großen Chargenproduktion, wegen des Wegfalls des separaten Verspiegelungsaufwands und wegen der günstigeren produktionstechnisch möglichen Bauformoptimierung von Lampen wirtschaftlich rechnen. Als weitere Einsatzfelder des Spiegelglases sind die Gebäudeverglasung und die Automobilverglasung denkbar. Auch hier sind spektrale Reflexions- und Transmissionscharakteristiken wie beispielsweise die Wärmestrahlungsabschirmung gewünscht.

Sämtliche Vorteile der Erfindung ermöglichen die Herstellung von dielektrischen Mehrschichtspiegeln oder Spiegelbelägen, die von der Formgebung her bisher noch nicht möglich waren.

Hinsichtlich weiterer vorteilhafter Ausgestaltungen und Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Lehre wird auf die beigefügten Patentansprüche verwiesen.

Abschließend sei ganz besonders hervorgehoben, daß das zuvor rein willkürlich gewählte Beispiel mit beispielsweise 400 Doppelschichten lediglich zur Erörterung der erfindungsgemäßen Lehre dient, diese jedoch nicht auf dieses Ausführungsbeispiel einschränkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Mehrschichtverspiegelung, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
 - Bereitstellen von zumindest zwei dielektrischen Schichten vorgegebener anfänglicher Dicken;
 - Anordnen der Schichten übereinander zur Bildung eines Schichtpakets;
 - Reduzieren der Dicke des Schichtpakets und damit der Dicken der einzelnen Schichten durch ein Verformen des Schichtpakets unter Beibehaltung des Dickenverhältnisses oder der Dickenverhältnisse der Schichten zueinander.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anfänglichen Dicken der zumindest zwei Schichten unterschiedlich sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Schicht aus Glas ausgebildet ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Schicht aus Kunststoff ausgebildet ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest zwei Schichten unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß aus zwei Schichten eine Doppelschicht hergestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest zwei Doppelschichten gestapelt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die optische Schichtdicke von Doppelschicht zu Doppelschicht variiert.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Anordnen ein Stapeln und/oder Aufwickeln der Schichten umfaßt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtpaket vor dem Verformen zwischen zwei Trägerschichten angeordnet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Trägerschicht aus mehreren Einzelschichten gebildet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelschichten nach und nach jeweils im Anschluß an einen Teilverformungsvorgang an eine vorherige Einzelschicht angeordnet, vorzugsweise angeschmolzen, werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschichten oder Einzelschichten aus Glas ausgebildet sind.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten nach dem Anordnen der Schichten übereinander durch ein Verschmelzen verbunden werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verschmelzen unter Vakuum erfolgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Verformen durch einen Preßvorgang erfolgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Verformen durch einen Walzvorgang erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Verformen durch einen Ausziehvorgang erfolgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Verformen unter Wärmeeinwirkung erfolgt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Verformen ohne Zufuhr zusätzlicher Wärme erfolgt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem verformten Schichtpaket Röhren oder gekrümmte Scheiben hergestellt werden.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtpaket in der Nähe einer Innenoberfläche der Röhren oder gekrümmten Scheiben angeordnet wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Mehrschichtverspiegelung im Rahmen eines Mehrschichtspiegels realisiert wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Mehrschichtverspiegelung im Rahmen eines Mehrschichtspiegelbelags auf einem Grundkörper realisiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ☐ National Application No
PCT/DE 00/00913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G02B5/08 G02B5/28 G02B1/10 H01K1/32 B32B17/06
B32B27/06 B29D11/00 B29C51/14 B29C55/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02B H01K B29D B29C B32B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 232 498 A (MARCONI GEC LTD) 12 December 1990 (1990-12-12)	1,2,4-7, 9,18,20, 23
Y	page 2, line 20 -page 5, line 5	13-15
A	abstract; figures 1,2 ---	16,17
X	US 4 975 103 A (ACKERMANN ULRICH ET AL) 4 December 1990 (1990-12-04)	1-3,5-7, 9,16-24
Y	column 2, line 20 -column 4, line 19 abstract; examples 1,2 ---	13-15
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2000

Date of mailing of the international search report

07/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Narganes-Quijano, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PC1/DE 00/00913

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 10589 A (DOW CHEMICAL CO) 11 May 1994 (1994-05-11)	1,2, 4-11,18, 20-24
Y	page 7, line 19 - line 27 page 8, line 17 - line 23 page 9, line 24 - line 34 page 10, line 20 -page 11, line 25 page 14, line 4 - line 22 page 18, line 37 -page 21, line 20 abstract; figure 1	13-15
X	US 4 937 134 A (SCHRENK WALTER J ET AL) 26 June 1990 (1990-06-26)	1,2,4-7, 9,10,18, 20,23
Y	column 3, line 21 -column 4, line 13 column 5, line 12 - line 49 column 6, line 24 - line 49 abstract; examples 1-3	13-15
X	US 3 711 176 A (SCHRENK W ET AL) 16 January 1973 (1973-01-16)	1,2,4-9, 18,19,23
Y	column 2, line 27 -column 4, line 4 abstract	13-15
Y	DE 20 50 650 A (BALZERS HOCHVAKUUM GMBH) 24 June 1971 (1971-06-24)	13
A	page 4, line 1 - line 5	1,10
Y	US 5 697 192 A (INOUE YUJI) 16 December 1997 (1997-12-16) column 11, line 31 - line 41	14,15
A	US 4 430 288 A (BONIS LASZLO J) 7 February 1984 (1984-02-07) column 2, line 42 - line 52 abstract; figures 2,3	1,2,4, 16,19
A	US 4 735 669 A (GUIDA JAMES H ET AL) 5 April 1988 (1988-04-05) column 2, line 12 -column 3, line 24 abstract; figures 1-5	1,2,4,9, 17,19,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/00913

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2232498	A	12-12-1990	NONE		
US 4975103	A	04-12-1990	DE	3830364 C	18-01-1990
			JP	2111638 A	24-04-1990
			JP	2592528 B	19-03-1997
WO 9410589	A	11-05-1994	AU	5322594 A	24-05-1994
			CA	2148115 A	11-05-1994
			CN	1088511 A	29-06-1994
			DE	69325283 D	15-07-1999
			DE	69325283 T	04-11-1999
			EP	0666993 A	16-08-1995
			JP	8503312 T	09-04-1996
			MX	9306733 A	29-04-1994
			US	5448404 A	05-09-1995
			US	5568316 A	22-10-1996
			US	5684633 A	04-11-1997
US 4937134	A	26-06-1990	NONE		
US 3711176	A	16-01-1973	NONE		
DE 2050650	A	24-06-1971	CH	502603 A	31-01-1971
			FR	2070892 A	17-09-1971
			GB	1311127 A	21-03-1973
			NL	7002011 A	21-06-1971
			US	3697153 A	10-10-1972
US 5697192	A	16-12-1997	US	5583057 A	10-12-1996
			AU	664141 B	02-11-1995
			AU	6307194 A	01-12-1994
			EP	0625802 A	23-11-1994
			JP	2651121 B	10-09-1997
			JP	7131048 A	19-05-1995
			US	5480494 A	02-01-1996
US 4430288	A	07-02-1984	NONE		
US 4735669	A	05-04-1988	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00913

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G02B5/08 G02B5/28 G02B1/10 H01K1/32 B32B17/06
B32B27/06 B29D11/00 B29C51/14 B29C55/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G02B H01K B29D B29C B32B C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 232 498 A (MARCONI GEC LTD) 12. Dezember 1990 (1990-12-12)	1,2,4-7, 9,18,20, 23
Y	Seite 2, Zeile 20 -Seite 5, Zeile 5	13-15
A	Zusammenfassung; Abbildungen 1,2	16,17
X	US 4 975 103 A (ACKERMANN ULRICH ET AL) 4. Dezember 1990 (1990-12-04)	1-3,5-7, 9,16-24
Y	Spalte 2, Zeile 20 -Spalte 4, Zeile 19	13-15
	Zusammenfassung; Beispiele 1,2	

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Juli 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Narganes-Quijano, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94 10589 A (DOW CHEMICAL CO) 11. Mai 1994 (1994-05-11)	1,2, 4-11,18, 20-24
Y	Seite 7, Zeile 19 - Zeile 27 Seite 8, Zeile 17 - Zeile 23 Seite 9, Zeile 24 - Zeile 34 Seite 10, Zeile 20 -Seite 11, Zeile 25 Seite 14, Zeile 4 - Zeile 22 Seite 18, Zeile 37 -Seite 21, Zeile 20 Zusammenfassung; Abbildung 1 ----	13-15
X	US 4 937 134 A (SCHRENK WALTER J ET AL) 26. Juni 1990 (1990-06-26)	1,2,4-7, 9,10,18, 20,23
Y	Spalte 3, Zeile 21 -Spalte 4, Zeile 13 Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 49 Spalte 6, Zeile 24 - Zeile 49 Zusammenfassung; Beispiele 1-3 ----	13-15
X	US 3 711 176 A (SCHRENK W ET AL) 16. Januar 1973 (1973-01-16)	1,2,4-9, 18,19,23
Y	Spalte 2, Zeile 27 -Spalte 4, Zeile 4 Zusammenfassung ----	13-15
Y	DE 20 50 650 A (BALZERS HOCHVAKUUM GMBH) 24. Juni 1971 (1971-06-24)	13
A	Seite 4, Zeile 1 - Zeile 5 ----	1,10
Y	US 5 697 192 A (INOUE YUJI) 16. Dezember 1997 (1997-12-16) Spalte 11, Zeile 31 - Zeile 41 ----	14,15
A	US 4 430 288 A (BONIS LASZLO J) 7. Februar 1984 (1984-02-07) Spalte 2, Zeile 42 - Zeile 52 Zusammenfassung; Abbildungen 2,3 ----	1,2,4, 16,19
A	US 4 735 669 A (GUIDA JAMES H ET AL) 5. April 1988 (1988-04-05) Spalte 2, Zeile 12 -Spalte 3, Zeile 24 Zusammenfassung; Abbildungen 1-5 -----	1,2,4,9, 17,19,20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00913

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2232498	A	12-12-1990	KEINE		
US 4975103	A	04-12-1990	DE	3830364 C	18-01-1990
			JP	2111638 A	24-04-1990
			JP	2592528 B	19-03-1997
WO 9410589	A	11-05-1994	AU	5322594 A	24-05-1994
			CA	2148115 A	11-05-1994
			CN	1088511 A	29-06-1994
			DE	69325283 D	15-07-1999
			DE	69325283 T	04-11-1999
			EP	0666993 A	16-08-1995
			JP	8503312 T	09-04-1996
			MX	9306733 A	29-04-1994
			US	5448404 A	05-09-1995
			US	5568316 A	22-10-1996
			US	5684633 A	04-11-1997
US 4937134	A	26-06-1990	KEINE		
US 3711176	A	16-01-1973	KEINE		
DE 2050650	A	24-06-1971	CH	502603 A	31-01-1971
			FR	2070892 A	17-09-1971
			GB	1311127 A	21-03-1973
			NL	7002011 A	21-06-1971
			US	3697153 A	10-10-1972
US 5697192	A	16-12-1997	US	5583057 A	10-12-1996
			AU	664141 B	02-11-1995
			AU	6307194 A	01-12-1994
			EP	0625802 A	23-11-1994
			JP	2651121 B	10-09-1997
			JP	7131048 A	19-05-1995
			US	5480494 A	02-01-1996
US 4430288	A	07-02-1984	KEINE		
US 4735669	A	05-04-1988	KEINE		